

## Process for the electrolytic deposition of copper layers

**Patent number:** DE19653681  
**Publication date:** 1998-06-18  
**Inventor:** SENGE GERD (DE); DAHMS WOLFGANG (DE)  
**Applicant:** ATOTECH DEUTSCHLAND GMBH (DE)  
**Classification:**  
- **international:** C25D5/18; C25D3/38; H05K3/02; H05K3/42  
- **european:** C25D3/38  
**Application number:** DE19961053681 19961213  
**Priority number(s):** DE19961053681 19961213

**Also published as:**

WO9826114 (A1)  
EP0944749 (A1)  
US6129830 (A1)  
CA2275214 (A1)  
EP0944749 (B1)

**Report a data error here**

**Abstract of DE19653681**

A process for the electrolytic deposition of copper layers, in particular on printed circuit boards, has the following steps: an electroconductive substrate and anodes which are dissolved during electrolytic deposition are brought into contact with a deposition bath which contains copper ions, compounds which increase the electroconductivity of the deposition bath, additives for influencing the material properties of the copper layers, additional compounds of an electrochemically reversible redox system, and additives or mixtures of additives. The substrate and the anodes are connected to a current supply and the copper layers are deposited on the substrate by a pulsed current or pulsed voltage process. This process allows metallic layers with good optical and mechanical properties to be deposited even after only a short stay in the bath.

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

**This Page Blank (uspto)**



⑮ **BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT**

⑫ **Patentschrift**  
⑩ **DE 196 53 681 C 2**

⑤① Int. Cl.<sup>7</sup>:  
**C 25 D 5/18**  
C 25 D 3/38  
H 05 K 3/02  
H 05 K 3/42

⑦① Aktenzeichen: 196 53 681.2-45  
⑦② Anmeldetag: 13. 12. 1996  
④③ Offenlegungstag: 18. 6. 1998  
④⑤ Veröffentlichungstag  
der Patenterteilung: 6. 4. 2000

**DE 196 53 681 C 2**

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

⑦③ **Patentinhaber:**  
Atotech Deutschland GmbH, 10553 Berlin, DE  
  
⑦④ **Vertreter:**  
Patentanwälte Effert, Bressel und Kollegen, 12489  
Berlin

⑦⑦ **Erfinder:**  
Senge, Gerd, 13409 Berlin, DE; Dahms, Wolfgang,  
13437 Berlin, DE  
  
⑤⑥ **Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht  
gezogene Druckschriften:**  
DE 43 44 387 A1  
DD 2 61 613 A1  
DD 2 15 589 A1  
WO 89 07 162 A1  
Metal Finishing, 1991, S. 21-27;

- ⑤④ **Verfahren zur elektrolytischen Abscheidung von Kupferschichten mit gleichmäßiger Schichtdicke und guten optischen und metallphysikalischen Eigenschaften und Anwendung des Verfahrens**
- ⑤⑦ **Verfahren zur elektrolytischen Abscheidung von Kupferschichten mit gleichmäßiger Schichtdicke und guten optischen und metallphysikalischen Eigenschaften auf elektrisch leitfähigen Substraten mit folgenden Verfahrensschritten:**  
a – Zubereiten des Abscheidebades unter Verwendung von Kupferionen, die elektrische Leitfähigkeit des Abscheidebades erhöhenden Verbindungen, Zusätzen zur Beeinflussung der metallphysikalischen Eigenschaften der Kupferschichten und zusätzlichen Verbindungen eines elektrochemisch reversiblen Redoxsystems sowie eines Lösungsmittels,  
b – In-Kontakt-bringen des Substrats und von beim elektrolytischen Abscheiden sich auflösende Anoden mit dem Abscheidebad,  
c – Elektrisches Verbinden des Substrats und der Anoden mit einer Stromversorgung und Abscheiden der Kupferschichten auf dem Substrat mittels eines Pulsstrom- oder Pulsspannungsverfahrens.

**DE 196 53 681 C 2**

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur elektrolytischen Abscheidung von Kupferschichten mit gleichmäßiger Schichtdicke und guten optischen und metallphysikalischen Eigenschaften, insbesondere für die Leiterplattenherstellung.

An die Kupferabscheidung für die Leiterplattenherstellung werden verschiedene Anforderungen gestellt: Zum einen müssen die Kupferschichten bestimmten Anforderungen an die metallphysikalischen Eigenschaften genügen. Beispielsweise dürfen sich in den Schichten unter Thermoschockbedingungen keine Risse bilden (mindestens einmaliges 10 Sekunden langes Eintauchen in flüssiges Zinn/Blei-Lot bei 288°C). Ferner müssen die Kupferschichten glänzend und glatt ein und an allen Stellen der zu beschichtenden Oberflächen auch möglichst gleichmäßig dick sein. Darüber hinaus muß das Abscheideverfahren leicht beherrschbar und wirtschaftlich sein.

Zur elektrolytischen Kupferabscheidung werden üblicherweise aus Kupfer bestehende Anoden eingesetzt, die sich beim elektrolytischen Abscheiden auflösen. Diese Anoden werden in Form von Platten, Barren oder Kugeln verwendet. Die Platten und Barren werden mittels geeigneter Befestigungsmittel an den Stromzuführungen angebracht. Die Kugeln werden in hierfür eigens bereitgestellten, meist aus Titan gefertigten Körben, die ihrerseits mittels geeigneter Befestigungsmittel an den Stromzuführungen angebracht sind, gehalten.

Da sich diese Anoden während des Abscheideprozesses in etwa in dem Umfang auflösen, wie Kupfer aus dem Abscheidebad abgeschieden wird, bleibt der Kupfergehalt in der Abscheidelösung ungefähr konstant. Eine Ergänzung des abgeschiedenen Kupfers im Abscheidebad ist daher nicht erforderlich.

Zur Erzielung von bestimmten physikalischen Eigenschaften elektrolytisch abgeschiedener Schichten werden dem Abscheidebad Zusätze in geringen Mengen beigelegt. Hierbei handelt es sich vorwiegend um organische Stoffe, die sich in der Regel unter den bei der Leiterplattenherstellung üblicherweise eingestellten Abscheidebedingungen geringfügig zersetzen. Zur Einhaltung vorgegebener Qualitätsmerkmale wird der Verbrauch an organischen Zusätzen entsprechend ergänzt. Die Zusätze verbessern die Metallstreuung, das heißt die Gleichmäßigkeit der Kupferschichtdicke an allen zu beschichtenden Oberflächen, nur wenig.

Einen anderen Anodentyp stellen unlösliche Anoden dar, deren äußere geometrische Form sich beim Abscheideprozeß nicht verändert. Diese Anoden bestehen aus inerten Metallen, beispielsweise Titan oder Blei, die jedoch zu Vermeidung hoher anodischer Überspannungen mit katalytisch wirksamen Metallen, beispielsweise Platin, beschichtet sind.

Bei Verwendung unlöslicher Anoden müssen zur Aufrechterhaltung der Kupferionenkonzentration im Abscheidebad geeignete Maßnahmen getroffen werden, beispielsweise durch Nachführen durch hierfür geeignete Lösungen, die die Kupferionen in konzentrierter Form enthalten. Eine kürzlich vorgeschlagene Lösung besteht darin, die Kupferionen durch chemische Auflösung von Kupferteilen in einem separaten Behandlungsbehälter mittels zusätzlich zugegebener Eisen-(III)-ionen oder anderer Metallionen, die auf Kupfer oxidierend wirken, zu ergänzen (DD 215 589 B5, DE-P 43 44 387 A1). Die mit Kupferionen angereicherte Lösung wird zur Kupferabscheidung an das Substrat transportiert. Gleichzeitig werden die durch die Kupferauflösung gebildeten Eisen-(II)-ionen an den Anoden wieder zu Eisen-(III)-ionen reoxidiert. Durch fortwährende Zirkulation der Abscheidelösung zwischen Abscheidebehälter und Behandlungsbehälter, in dem sich die Kupferteile befinden, wird ein stationäres Gleichgewicht der Kupferionenkonzentration eingestellt.

Dieses Verfahren ist recht aufwendig und benötigt zur Konstanthaltung der Kupferionenkonzentration eine genaue Einstellung der Eisenionenkonzentration, der Zirkulationsgeschwindigkeit, der Oberfläche der Kupferteile und deren Morphologie sowie weiterer Parameter in Abhängigkeit vom gewählten Kupferabscheidestrom. Ferner können sich an den unlöslichen Anoden unter ungünstigen Verhältnissen auch die dem Abscheidebad zugegebenen Zusätze zur Beeinflussung der metallphysikalischen Eigenschaften der Kupferschichten zersetzen, so daß diese Eigenschaften nicht zuverlässig erreicht werden können. Ferner wird auch beobachtet, daß durch den Zusatz der Eisenionen die Gleichmäßigkeit der Kupferschichtdicke auf Leiterplattenaußenseiten und den Mantelflächen der Bohrlöcher unter den in den Druckschriften beschriebenen Bedingungen verschlechtert wird. Daher ist ein Verfahren vorzuziehen, bei dem lösliche Anoden eingesetzt werden.

Wird anstelle von Gleichstrom mit einem Pulsstrom- oder Pulsspannungsverfahren gearbeitet, so wird die Metallstreuung in der Regel verbessert. Bei der Kupferabscheidung auf Leiterplatten werden insbesondere auch in kleinen Bohrlöchern ausreichend dicke Metallschichten erreicht, obwohl dort die lokale Stromdichte relativ gering ist.

Nachteilig ist jedoch, daß beim Zubereiten des Bades trotz Zugabe organischer Additive zur Verbesserung der metallphysikalischen Eigenschaften der Kupferschichten nur rauhes Kupfer bei der Abscheidung mit teilweiser Dendritenstruktur erhalten werden kann. Die Oberflächen der solcherart abgeschiedenen Schichten fühlen sich rau an und sehen matt und ungleichmäßig scheckig aus. Überdies ist die Duktilität dieser Schichten so gering, so daß bereits bei einem Thermoschock, wie er beim Löten auftritt (10 Sekunden langes Eintauchen in flüssiges Zinn/Blei-Lot bei 288°C), Risse in der Kupferschicht auftreten.

Dieses Verhalten bessert sich nach einer längeren Zeitspanne nach dem Neuansatz des Bades, in der kontinuierlich Kupfer aus dem Bad abgeschieden und fortwährend die Badkomponenten entsprechend dem normalen Verbrauch ergänzt werden. Hierfür ist ein Zeitraum von 14 Tagen und mehr anzusetzen, wobei ein Stromdurchgang von 50 bis 100 Ampere-Stunden/Liter Abscheidebad notwendig ist. Während dieser Zeit weisen die Leiterplatten derart unbefriedigende optische und mechanische Eigenschaften auf, daß sie unbrauchbar sind. Durch die lange Einarbeitungszeit des Abscheidebades werden erhebliche Kosten verursacht.

Der Erfindung liegt von daher das Problem zugrunde, ein Verfahren zu finden, mit dem die Nachteile der bekannten Verfahren vermieden werden und mit dem insbesondere eine wirtschaftliche Arbeitsweise möglich ist. Die abgeschiedenen Kupferschichten sollen sowohl an allen Stellen der zu beschichtenden Oberflächen möglichst gleichmäßig dick sein als auch hinreichend gute optische und metallphysikalische Eigenschaften (beispielsweise hinsichtlich Glanz, Bruchelongation, Zugfestigkeit) aufweisen. Es soll auch möglich sein, Schichten mit einer Dicke von etwa 25 µm auf den Außenseiten und in den Bohrlöchern von Leiterplatten herzustellen, die auch ein mehrmaliges 10 Sekunden langes Eintauchen

chen in ein 288°C heißes Lotbad ohne Risse überstehen. Die genannten Eigenschaften sollen vor allem bereits nach einem sehr kurzen Abscheidezeitraum nach dem Zubereiten des Bades erreichbar sein (kurze Einarbeitungsphase).

Das Problem wird gelöst durch ein Verfahren nach den Ansprüchen 1 und 9. Vorteilhafte Ausführungen der Erfindung sind in den Unteransprüchen angegeben.

Es hat sich gezeigt, daß sich die Einarbeitungszeit des Abscheidebades, das heißt der Zeitraum, in dem brauchbare Kupferschichten nach dem Neuansatz aus dem Abscheidebad noch nicht abgeschieden werden können, bei Verwendung von löslichen Anoden aus Kupfer und unter Verwendung eines Pulsstrom- oder Pulsspannungsverfahren drastisch verkürzt, wenn der Abscheidelösung geringe Mengen von Eisenionen zugesetzt werden. Man benötigt unter diesen Voraussetzungen häufig weniger als eine Ampere-Stunde/Liter zur Einarbeitung des Bades, um eine gute Verkupferung der Leiterplatten zu erreichen. Die Einarbeitungszeit kann in günstigen Fällen auch vollständig entfallen.

Als Ursache der unerwarteten Wirkung der Zugabe von Eisenionen wird die katalytische Wirkung dieser Ionen auf die Oxidation der im Abscheidebad vorhandenen und an der Kathode reduzierten, als Glanzzusätze verwendeten organischen Schwefelverbindungen, die dem Bad üblicherweise zugegeben werden, vermutet.

Die erfindungsgemäße Wirkung ist auch zu beobachten, wenn Verbindungen anderer Redoxsysteme in geringen Mengen vorliegen. Neben Eisenverbindungen sind Verbindungen der Elemente Arsen, Cer, Chrom, Kobalt, Gold, Mangan, Molybdän, Platin, Ruthenium, Samarium, Titan, Vanadin, Wolfram, Zinn ebenfalls geeignet.

Um das erfindungsgemäße Problem zu lösen, ist es ausreichend, dem Abscheidebad die genannten Verbindungen in einer Konzentration von 3 bis 500 mg/Liter Abscheidebad, vorzugsweise 25 bis 100 mg/Liter, zuzugeben, wobei diese Konzentrationsangaben auf die Menge des vorgenannten Elements in der Verbindung im Abscheidebad bezogen sind.

Vorzugsweise wird dem Bad eine Eisenverbindung zugegeben. Hierbei spielt es keine Rolle, ob dem Bad Eisen-(II)- oder Eisen-(III)-ionen zugemischt werden. Aus den dem Bad zugegebenen Eisen(II)- oder Eisen(III)-verbindungen stellt sich nach kurzer Betriebszeit ein Gleichgewicht von beiden Verbindungen ein.

Werden dann, wie nachstehend beschrieben, die üblichen Glanzzusätze und Netzmittel und weiteren üblichen Zusatzstoffe dem Elektrolyten zugegeben, so wird die Einarbeitungszeit bei Anwendung von Pulsströmen drastisch verkürzt. In Einzelfällen kann sie auch vollständig entfallen. Durch die Zugabe wird die Bildung von Rauigkeiten und von matten Kupferoberflächen vermieden. Außerdem überstehen die aus diesen Bädern abgeschiedenen Kupferschichten auch einen mehrmaligen Lötschocktest (10 Sekunden bei 288°C) ohne Auftreten von Rissen. Das Verfahren weist überdies den Vorteil auf, daß die abgeschiedenen Kupferschichten an allen Stellen der beschichteten Oberflächen gleichmäßig dick sind und nicht wie bei den bekannten Verfahren unter Zusatz von Eisenionen zum Kupferbad eine ungleichmäßige Dicke aufweisen.

Als die erfindungsgemäße Wirkung hervorrufoende Verbindungen können die Acetate, Bromide, Carbonate, Chloride, Fluoride, Sulfate, Tetrafluorborate, Phosphate, Perchlorate, Citrate, Fumarate, Gluconate, Methansulfonate und Oxalate des Eisen-(II)- oder Eisen-(III)-ions oder der anderen vorgenannten Elemente verwendet werden.

Erfindungsgemäße Eisenverbindungen sind in Tabelle 1 aufgelistet.

Andere Verbindungen, die auch mit Erfolg getestet wurden, sind in Tabelle 2 aufgelistet. Ihre Anwendung ist aber wegen ihrer hohen Kosten beschränkt.

Die Grundzusammensetzung des Kupferbades kann in weiten Grenzen schwanken. Im allgemeinen wird eine wäßrige Lösung folgender Zusammensetzung benutzt:

Kupfersulfat ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ):	40
20 bis 250 g/Liter,	
vorzugsweise	
80 bis 140 g/Liter oder	
180 bis 220 g/Liter	45
Schwefelsäure:	
50 bis 350 g/Liter,	
vorzugsweise	
180 bis 280 g/Liter oder	
50 bis 90 g/Liter	50
Chloridionen:	
0,01 bis 0,18 g/Liter,	
vorzugsweise	
0,03 bis 0,10 g/Liter	55

Tabelle 1: Erfindungsgemäße Eisenverbindungen

- Eisen-(II)-ethylendiammoniumsulfat-Tetrahydrat und dessen wasserfreie Form,
- Eisen-(II)-acetat,
- Eisen-(II)-bromid,
- Eisen-(II)-carbonat,
- Eisen-(II)-chlorid-Tetrahydrat und dessen wasserfreie Form,
- Eisen-(II)-fluorid-Tetrahydrat und dessen wasserfreie Form,
- Eisen-(II)-fumarat,
- Eisen-(II)-gluconat-Dihydrat und dessen wasserfreie Form,
- Eisen-(II)-methansulfonat,
- Eisen-(II)-oxalat-Dihydrat und dessen wasserfreie Form,

- Eisen-(II)-sulfat-Heptahydrat und dessen wasserfreie Form,
- Eisen-(II)-tetrafluoroborat-Hexahydrat und dessen wasserfreie Form,
- Eisen-(III)-chlorid-Hexahydrat und dessen wasserfreie Form,
- Eisen-(III)-citrat-Hydrat und dessen wasserfreie Form,
- Eisen-(III)-fluorid-Trihydrat und dessen wasserfreie Form,
- Eisen-(III)-perchlorat-Hydrat und dessen wasserfreie Form,
- Eisen-(III)-phosphat,
- Eisen-(III)-sulfat-Hydrat und dessen wasserfreie Form und
- Eisen-(III)-sulfat-Pentahydrat und dessen wasserfreie Form.

Anstelle von Kupfersulfat können zumindest teilweise auch andere Kupfersalze benutzt werden. Auch die Schwefelsäure kann teilweise oder ganz durch Fluoroborsäure, Methansulfonsäure oder andere Säuren ersetzt werden. Die Chloridionen werden als Alkalichlorid (z. B. Natriumchlorid) oder in Form von Salzsäure p. A. zugesetzt. Die Zugabe von Natriumchlorid kann ganz oder teilweise entfallen, wenn in den Zusätzen bereits Halogenidionen enthalten sind.

Tabelle 2: Weitere erfindungsgemäße Verbindungen

- Cer-(IV)-sulfat,
- Dinatriumhydrogenarsenat-Heptahydrat und dessen wasserfreie Form,
- Hexachloroplatin-(VI)-säure-Hydrat und dessen wasserfreie Form,
- Kobalt-(II)-sulfat-Hydrat und dessen wasserfreie Form,
- Mangan-(II)-sulfat-Hydrat und dessen wasserfreie Form,
- Natriumchromat,
- Natriummetavanadat,
- Natriummetawolframat,
- Natriummolybdat,
- Ruthenium-(III)-chlorid,
- Samarium-(III)-chlorid-Hexahydrat und dessen wasserfreie Form,
- Tetrachlorogold-(III)-säure-Hydrat und dessen wasserfreie Form,
- Titanylschwefelsäure,
- Titanoxidsulfat-Schwefelsäure-Komplex und
- Zinn-(II)-sulfat.

Außerdem können im Bad übliche Glanzbildner, Einebner, Netzmittel oder weitere übliche Zusätze enthalten sein. Um glänzende Kupferniederschläge mit bestimmten physikalischen Eigenschaften zu erhalten, werden zu dem Abscheidebad mindestens eine wasserlösliche Schwefelverbindung und eine sauerstoffhaltige, hochmolekulare Verbindung zugesetzt. Zusätze, wie stickstoffhaltige Schwefelverbindungen, polymere Stickstoffverbindungen und/oder polymere Phenazoniumverbindungen, sind ebenfalls verwendbar.

Diese Einzelkomponenten sind innerhalb folgender Grenzkonzentrationen im anwendungsfertigen Bad enthalten:

Übliche sauerstoffhaltige,  
hochmolekulare Verbindungen:  
0,005 bis 20 g/Liter, vorzugsweise  
0,01 bis 5 g/Liter,

übliche wasserlösliche organische Schwefelverbindungen:  
0,0005 bis 0,4 g/Liter,  
vorzugsweise  
0,001 bis 0,15 g/Liter.

In Tabelle 3 sind beispielhaft sauerstoffhaltige, hochmolekulare Verbindungen aufgeführt.

In der Tabelle 4 sind einige Schwefelverbindungen aufgeführt. Zur Wasserlöslichkeit sind entsprechende funktionelle Gruppen in den Verbindungen enthalten.

Thioharnstoffderivate und/oder polymere Phenazoniumverbindungen und/oder polymere Stickstoffverbindungen werden in folgenden Konzentrationen eingesetzt:

0,0001 bis 0,50 g/Liter, vorzugsweise  
0,0005 bis 0,04 g/Liter.

Tabelle 3: Sauerstoffhaltige hochmolekulare Verbindungen

- Carboxymethylcellulose,
- Nonylphenol-polyglycolether,
- Octandiol-bis-(polyalkylenglycolether),
- Octanolpolyalkylenglycolether,
- Ölsäure-polyglycolester,
- Polyethylen-propylenglycol,

- Polyethylenglycol,
- Polyethylenglycol-dimethylether,
- Polyoxypropylenglycol,
- Polypropylenglycol,
- Polyvinylalkohol,
- $\beta$ -Naphthol-polyglycolether,
- Stearinsäure-polyglycolester,
- Stearylalkohol-polyglycolether.

5

Zur Herstellung des Bades werden die Einzelkomponenten der Grundzusammensetzung hinzugefügt. Die Arbeitsbedingungen des Bades sind wie folgt:

pH-Wert: < 1,  
 Temperatur: 15°C bis 50°C, vorzugsweise 25°C bis 40°C,  
 kathodische Stromdichte: 0,5 bis 12 A/dm<sup>2</sup>, vorzugsweise 3 bis 7 A/dm<sup>2</sup>.

15

Tabelle 4: Schwefelverbindungen

- 3-(Benzthiazolyl-2-thio)-propylsulfonsäure, Natriumsalz,
- 3-Mercaptopropan-1-sulfonsäure, Natriumsalz,
- Ethylendithiodipropylsulfonsäure, Natriumsalz,
- Bis-(p-sulfophenyl)-disulfid, Dinatriumsalz,
- Bis-( $\omega$ -sulfobutyl)-disulfid, Dinatriumsalz,
- Bis-( $\omega$ -sulfohydroxypropyl)-disulfid, Dinatriumsalz,
- Bis-( $\omega$ -sulfopropyl)-disulfid, Dinatriumsalz,
- Bis-( $\omega$ -sulfopropyl)-sulfid, Dinatriumsalz,
- Methyl-( $\omega$ -sulfopropyl)-disulfid, Dinatriumsalz,
- Methyl-( $\omega$ -sulfopropyl)-trisulfid, Dinatriumsalz,
- O-Ethyl-dithiokohlensäure-S-( $\omega$ -sulfopropyl)-ester, Kaliumsalz,
- Thioglycolsäure,
- Thiophosphorsäure-O-ethyl-bis-( $\omega$ -sulfopropyl)-ester, Dinatriumsalz,
- Thiophosphorsäure-tris-( $\omega$ -sulfopropyl)-ester, Trinatriumsalz,

20

25

30

Der Pulsstrom wird durch einen geeigneten Pulsgenerator erzeugt. Beim Pulsstromverfahren wird der Strom zwischen den als Kathoden polarisierten Werkstücken, beispielsweise Leiterplatten, und den Anoden galvanostatisch eingestellt und mittels geeigneter Mittel zeitlich moduliert. Die Spannung zwischen den Kathoden und den Anoden stellt sich daraufhin automatisch ein. Beim Pulsspannungsverfahren wird eine Spannung zwischen den Werkstücken und den Anoden potentiostatisch eingestellt und die Spannung zeitlich moduliert, so daß sich eine zeitlich veränderliche Spannung einstellt. In diesem Fall stellt sich der Strom automatisch ein.

40

Mit dem Pulsstromgenerator können kathodische Strompulse, anodische Strompulse und Stromunterbrechungen erzeugt werden. Hierbei sollten die anodischen Pulse mindestens genauso hoch sein wie die kathodischen Pulse. Vorzugsweise sollten die anodischen Pulse jedoch zwei- bis dreimal höher sein als die kathodischen Strompulse. Insgesamt muß die Ladungsmenge, die während der (kathodischen) Abscheidephase fließt, deutlich größer sein als die Ladungsmenge in der anodischen Phase.

45

Die Pulse sollten eine Dauer von 0,1 msec (Millisekunden) bis 1 sec (Sekunde) haben. Bevorzugte Pulsdauern betragen 0,3 msec bis 30 msec, wobei die kathodischen Pulse vorzugsweise eine Dauer von 10 msec bis 30 msec und die anodischen Strompulse eine Dauer von 0,3 msec bis 10 msec, insbesondere von 0,3 msec bis 3 msec aufweisen. Eine besonders günstige Strommodulation ist folgende: Die kathodische Phase dauert 10 msec, die anodische 0,5 msec. Eine verbesserte Einstellung entsteht, wenn jeweils zwischen einem kathodischen Puls (Dauer 5 msec) alternativ eine Pause (Dauer 5 msec) oder ein anodischer Puls (Dauer 1 msec) auftritt. In einem Zyklus können mehrere kathodische oder anodische Pulse unterschiedlicher Höhe eingestellt werden. Derartige Geräte sind bekannt.

50

Das Abscheidebad wird durch starke Anströmung und gegebenenfalls durch Einblasen von sauberer Luft derart bewegt, daß sich die Badoberfläche in starker Bewegung befindet. Dadurch wird der Stofftransport in der Nähe der Kathoden und Anoden maximiert, so daß größere Stromdichten ermöglicht werden. Auch eine Bewegung der Kathoden bewirkt eine Verbesserung des Stofftransportes an den jeweiligen Oberflächen. Durch die erhöhte Konvektion und Elektrodenbewegung wird eine konstante diffusionskontrollierte Abscheidung erzielt. Die Substrate können horizontal, vertikal und/oder durch Vibration bewegt werden. Eine Kombination mit der Lufteinblasung in das Abscheidebad ist besonders wirksam.

55

Das beim Abscheideprozeß verbrauchte Kupfer wird elektrochemisch über die Kupferanoden ergänzt. Für die Anoden wird Kupfer mit einem Gehalt von 0,02 bis 0,067 Gewichts-% Phosphor verwendet.

60

In den Elektrolytkreisläufen können bedarfsweise Filter zur Abscheidung mechanischer und/oder chemischer Rückstände vorgesehen sein. Der Bedarf ist im Vergleich zu elektrolytischen Zellen mit löslichen Anoden geringer, weil der durch den Phosphorgehalt der Anoden entstehende Schlamm nicht gebildet wird.

Üblicherweise werden Beschichtungsanlagen eingesetzt, bei denen das Behandlungsgut während des Abscheideprozesses in vertikaler oder horizontaler Lage gehalten wird.

65

Die folgenden Beispiele dienen zur Erläuterung der Erfindung:

## Beispiel 1 (Vergleichsbeispiel):

In einer Elektrolysezelle mit löslichen, phosphorhaltigen Kupferanoden wurde ein Kupferbad mit folgender Zusammensetzung eingesetzt:

80 g/Liter Kupfersulfat ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ),  
180 g/Liter Schwefelsäure konz.,  
0,08 g/Liter Natriumchlorid,

mit folgenden Glanzbildnern

1,5 g/Liter Polypropylenglycol,  
0,006 g/Liter 3-Mercaptopropan-1-sulfonsäure, Natriumsalz,  
0,001 g/Liter N-Acetylthioharnstoff.

Bei einer Elektrolyttemperatur von 25°C wurden auf gebürstetem Kupferlaminat Kupferschichten mit pulsierendem Strom mit den nachfolgenden Verfahrensparametern abgeschieden:

Strom kathodisch: Höhe: 4 A/dm<sup>2</sup>; Dauer: 10 msec,

Strom anodisch: Höhe: 8 A/dm<sup>2</sup>; Dauer: 0,5 msec.

Es wurden Kupferschichten mit einer rauhen, matten Oberfläche erhalten. Die Bruchelongation einer daraus abgeschiedenen Folie betrug nur 14%. Bereits durch einen einmaligen Lötchocktest mit 10 Sekunden Dauer bei 288°C wurden in einer auf einer Leiterplatte abgeschiedenen Kupferschicht Risse an verschiedenen Stellen beobachtet. Die Kupferschicht erfüllte damit nicht den gewünschten Qualitätsstandard.

## Beispiel 2 (Vergleichsbeispiel):

Beispiel 1 wurde wiederholt. Jedoch wurde die Abscheidung aus dem Bad über längere Zeit fortgesetzt und anschließend Kupfer aus diesem durchgearbeiteten Bad auf einer Leiterplatte abgeschieden (Ladungsdurchsatz 20 Ampere-Stunden/Liter Abscheidebad). Das Aussehen der Kupferschicht verbesserte sich gegenüber dem Versuch nach Beispiel 1 merklich. Die Kupferschicht auf der Leiterplatte sah nun glänzend aus und wies keine Rauigkeiten mehr auf. Die Bruchelongation einer aus dem durchgearbeiteten Bad abgeschiedenen Schicht verbesserte sich auf 18%.

## Beispiel 3:

Dem Abscheidebad von Beispiel 1 wurden zusätzlich 200 mg/Liter Eisen(II)sulfat-Pentahydrat bei Beginn der Abscheidung zugesetzt. Dadurch wurde beim Erzeugen einer Kupferschicht auf einer Leiterplatte bereits mit einem frisch angesetzten Bad ein überraschend gutes Aussehen der Kupferschicht auf der ersten beschichteten Leiterplatte erhalten (Glanz, keine Rauigkeiten). Die Bruchelongation betrug 20% nach einem Ladungsdurchsatz von einer Ampere-Stunde/Liter Abscheidebad. Eine mit einer aus diesem Bad abgeschiedenen Kupferschicht überzogene Leiterplatte überstand einen zweimaligen Lötchocktest mit 10 Sekunden Dauer bei 288°C, ohne daß Risse in der Kupferschicht beobachtet wurden. Die Kupferschicht war gleichmäßig glänzend.

## Ergebnis der Beispiele 1, 2 und 3

Durch den Zusatz von Eisen-(II)-sulfat-Pentahydrat konnte die lange Einfahrphase, die bei Verwendung von Pulsstrom immer auftrat, eliminiert werden. Bereits nach kurzer Einarbeitungszeit des Bades mit einer durchgesetzten Ladungsmenge von 1 bis 2 Ampere-Stunden/Liter Abscheidebad konnte ein optimal arbeitendes Abscheidebad erhalten werden.

## Beispiel 4 (Vergleichsversuch):

In einer Produktionsanlage für die Herstellung von Leiterplatten wurden Leiterplatten in einem Abscheidebad mit folgender Zusammensetzung verkupfert:

80 g/Liter Kupfersulfat ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ),  
200 g/Liter Schwefelsäure konz.

Als Glanzbildner wurden

1,0 g/Liter Polyethylenglycol,  
0,01 g/Liter 3-(Benzthiazolyl-2-thio)-propylsulfonsäure, Natriumsalz  
0,05 g/Liter Acetamid

zugegeben. Die Kupferschichten wurden mit pulsierendem Strom mit folgenden Parametern abgeschieden:



1. Phase: Strom kathodisch: Höhe: 6 A/dm<sup>2</sup>; Dauer: 5 msec,
2. Phase: Stromlos: Höhe 0 A/dm<sup>2</sup>; Dauer 0,5 msec,
3. Phase: Strom kathodisch: Höhe: 6 A/dm<sup>2</sup>; Dauer: 5 msec,
4. Phase: Strom anodisch: Höhe: 10 A/dm<sup>2</sup>; Dauer: 1 msec.

5

Bei einer Elektrolyttemperatur von 34°C wurden auf gebürstetem Kupferlaminat Kupferschichten mit matter Oberfläche erhalten, die sich sehr rauh anfühlten. Eine daraus abgeschiedene Leiterplatte überdauerte einen zweimaligen Löt-schocktest nicht. Die Metallstreuung in einem Bohrloch mit 0,6 mm Durchmesser betrug lediglich 62%.

## Beispiel 5:

10

Anschließend wurden dem Abscheidebad gemäß Beispiel 4 zusätzlich

200 mg/Liter Eisen-(III)-chlorid-Hexahydrat

zugeben. Daraufhin wurden auf Anheb Kupferschichten mit guten optischen und metallphysikalischen Eigenschaften erhalten. Die Kupferoberflächen waren gleichmäßig glänzend. Auch unter dem Mikroskop bei 40-facher Vergrößerung waren keine Dendriten zu erkennen. Eine mit diesen Schichten überzogene Leiterplatte wies auch nach einem fünfmali-gen Löt-schocktest keine Risse auf. Die Metallstreuung verbesserte sich auf 65%.

15

Ergebnis der Beispiele 4 und 5: Durch die Zugabe von Eisenionen konnten die mangelhaften optischen und metallphy-sikalischen Eigenschaften der Kupferschichten vermieden werden.

20

## Patentansprüche

1. Verfahren zur elektrolytischen Abscheidung von Kupferschichten mit gleichmäßiger Schichtdicke und guten optischen und metallphysikalischen Eigenschaften auf elektrisch leitfähigen Substraten mit folgenden Verfahrensschritten:

25

a – Zubereiten des Abscheidebades unter Verwendung von Kupferionen, die elektrische Leitfähigkeit des Abscheidebades erhöhenden Verbindungen, Zusätzen zur Beeinflussung der metallphysikalischen Eigenschaften der Kupferschichten und zusätzlichen Verbindungen eines elektrochemisch reversiblen Redoxsystems sowie eines Lösungsmittels,

b – In-Kontakt-bringen des Substrats und von beim elektrolytischen Abscheiden sich auflösende Anoden mit dem Abscheidebad,

30

c – Elektrisches Verbinden des Substrats und der Anoden mit einer Stromversorgung und Abscheiden der Kupferschichten auf dem Substrat mittels eines Pulsstrom- oder Pulsspannungsverfahrens.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Verbindungen des elektrochemisch reversiblen Redoxsystems Verbindungen der Elemente Eisen, Arsen, Cer, Chrom, Kobalt, Gold, Mangan, Molybdän, Platin, Ruthenium, Samarium, Titan, Vanadin, Wolfram und/oder Zinn verwendet werden.

35

3. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Abscheidelösung die Verbindungen des Redoxsystems in einer Konzentration von 3 bis 500 mg Element/Liter Abscheidebad, vorzugsweise von 25 bis 100 mg Element/Liter Abscheidebad enthält.

4. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß als Verbindungen des Redoxsystems die Verbindungen

40

– Eisen-(II)-ethyldiammoniumsulfat-Tetrahydrat und dessen wasserfreie Form,

– Eisen-(II)-acetat,

– Eisen-(II)-bromid,

– Eisen-(II)-carbonat,

45

– Eisen-(II)-chlorid-Tetrahydrat und dessen wasserfreie Form,

– Eisen-(II)-fluorid-Tetrahydrat und dessen wasserfreie Form,

– Eisen-(II)-fumarat,

– Eisen-(II)-gluconat-Dihydrat und dessen wasserfreie Form,

– Eisen-(II)-methansulfonat,

50

– Eisen-(II)-oxalat-Dihydrat und dessen wasserfreie Form,

– Eisen-(II)-sulfat-Heptahydrat und dessen wasserfreie Form,

– Eisen-(II)-tetrafluoroborat-Hexahydrat und dessen wasserfreie Form,

– Eisen-(III)-chlorid-Hexahydrat und dessen wasserfreie Form,

– Eisen-(III)-citrat-Hydrat und dessen wasserfreie Form,

55

– Eisen-(III)-fluorid-Trihydrat und dessen wasserfreie Form,

– Eisen-(III)-perchlorat-Hydrat und dessen wasserfreie Form,

– Eisen-(III)-phosphat,

– Eisen-(III)-sulfat-Hydrat und dessen wasserfreie Form,

– Eisen-(III)-sulfat-Pentahydrat und dessen wasserfreie Form,

60

– Cer-(IV)-sulfat,

– Dinatriumhydrogenarsenat-Heptahydrat und dessen wasserfreie Form,

– Hexachloroplatin-(VI)-säure-Hydrat und dessen wasserfreie Form,

– Kobalt-(II)-sulfat-Hydrat und dessen wasserfreie Form,

– Mangan-(II)-sulfat-Hydrat und dessen wasserfreie Form,

65

– Natriumchromat,

– Natriummetavanadat,

– Natriummetawolframat,

- Natriummolybdat,
- Ruthenium-(III)-chlorid,
- Samarium-(III)-chlorid-Hexahydrat und dessen wasserfreie Form,
- Tetrachlorogold-(III)-säure-Hydrat und dessen wasserfreie Form,
- Titanylschwefelsäure,
- Titanoxidsulfat-Schwefelsäure-Komplex und
- Zinn-(II)-sulfat

verwendet werden.

5. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Abscheidebad Schwefelsäure als die elektrische Leitfähigkeit des Abscheidebades erhöhende Verbindung und Chloridionen enthält.

6. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Abscheidebad als Zusatz zur Beeinflussung der metallphysikalischen Eigenschaften der Kupferschichten wasserlösliche organische Schwefelverbindungen enthält.

7. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß zum Abscheiden der Kupferschichten zeitlich nacheinander Strom- und Spannungspulse mit verschiedener Stromstärke am Substrat eingestellt werden, wobei mindestens einer der Pulse kathodisch und mindestens ein anderer anodisch oder auf Null eingestellt wird.

8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Dauer eines Strom- oder Spannungspulses von 0,3 Millisekunden bis zu 30 Millisekunden eingestellt wird.

9. Anwendung des Verfahrens nach einem der vorstehenden Ansprüche zur elektrolytischen Abscheidung von Kupferschichten auf Leiterplattenoberflächen.